

XP-002280070

AN - 1981-04926D [04]

**A - [001] 011 02- 038 06- 07& 075 08& 08- 09& 10- 143 144 15& 151 155 163
166 169 17& 170 171 18- 239 262 278 344 44& 528 682 689 693**

CPY - NPEC

DC - A23

FS - CPI

IC - C08G63/34

**KS - 0004 0016 0037 0040 0094 0148 0151 0160 0184 0224 0227 1291 1319 1462
2044 2051 2062 2064 2150 2676**

MC - A02-A06 A02-A07 A05-E01A

PA - (NPEC) NIPPON ESTER CO LTD

PN - JP55149320 A 19801120 DW198104 000pp

PR - JP19790056589 19790509

XIC - C08G-063/34

**AB - J55149320 Process comprises using glycol soluble cpds. at least 1 of
antimony, titanium, germanium, tin, zinc as catalyst and also 0.1-10
micro moles/ mol of monomer acid a glycol soluble molybdenum cpd. The
dicarboxylic acid is mainly terephthalic and the glycol mainly
ethylene glycol. The glycol soluble cpds. are e.g. antimony trioxide,
antimony trichloride, titanium tetramethoxide, titanium tetraethoxide,
germanium, tetra-ethoxide, germanium tetra-n-butoxide, di-n-butyl tin
dichloride, tri-n-butyl tin acetate, zinc formate, zinc acetate, etc.
The glycol soluble molybdenum cpd. is e.g. molybdic acid, lithium
molybdate, etc.**

**- The rate of reaction is increased considerably as if a large amt. of
conventional catalyst had been used. Polymer with good quality is
obtd., contg. almost no insoluble catalyst deposits.**

**IW - MANUFACTURE POLYESTER CONTAIN NO INSOLUBLE CATALYST CONTAMINATE GLYCOL
SOLUBLE MOLYBDENUM ANTIMONY TITANIUM TIN GERMANIUM ZINC COMPOUND
CATALYST**

**IKW - MANUFACTURE POLYESTER CONTAIN NO INSOLUBLE CATALYST CONTAMINATE GLYCOL
SOLUBLE MOLYBDENUM ANTIMONY TITANIUM TIN GERMANIUM ZINC COMPOUND
CATALYST**

NC - 001

OPD - 1979-05-09

ORD - 1980-11-20

PAW - (NPEC) NIPPON ESTER CO LTD

**TI - Mfr. of polyester contg. no insoluble catalyst contaminants - using
glycol soluble molybdenum, antimony titanium, tin, germanium and zinc
cpds. as catalysts**

⑬ 日本国特許庁 (JP)

⑭ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭55-149320

⑮ Int. Cl.³
C 08 G 63/34
63/36
// C 08 G 63/22

識別記号

庁内整理番号
6505-4 J
6505-4 J
6505-4 J

⑬ 公開 昭和55年(1980)11月20日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑭ ポリエステルの製造方法

⑮ 特 願 昭54-56589

⑯ 出 願 昭54(1979)5月9日

⑰ 発 明 者 時山安弘
岡崎市日名南町7

⑱ 発 明 者 松永伸洋

岡崎市日名南町7

⑲ 出 願 人 日本エステル株式会社
岡崎市日名北町4番地1

⑳ 代 理 人 弁理士 児玉雄三

明 細 書

1. 発明の名称

ポリエステル製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) テレフタル酸を主成分とする二官能性カルボン酸またはそのエステル形成性誘導体とエチレングリコールを主成分とするグリコールとからポリエステルを製造するに際し、触媒としてグリコール可溶性のアンチモン、チタン、ゲルマニウム、スズ、亜鉛の各化合物のうちから選ばれた1種または2種以上を用い、かつグリコール可溶性モリブデン化合物をポリエステルを構成する酸成分1モルに対し $0.001 \times 10^{-1} \sim 0.1 \times 10^{-1}$ モルの量で共存させることを特徴とするポリエステルの製造方法、

3. 発明の詳細な説明

本発明は色調のすぐれたポリエステルを短時間に製造する方法に関するものである。

ポリエステル、なかでもポリエチレングテレフタレートは繊維、フィルム、産業用資材等として広

く用いられており、工業的にはテレフタル酸またはジメチルテレフタレートとエチレングリコールとから直接エステル化法またはエステル交換法によりビス(β-ヒドロキシエチル)テレフタレート(その低重合体を含む)を得、これを触媒存在下に高温、高減圧下で重合して高重合体となす方法により製造されている。

このための触媒としてはアンチモン、チタン、ゲルマニウム、スズ、亜鉛などの金属化合物がよく知られている。

これらの触媒は添加量を増せば反応速度が大きくなり生産性が増すのであるが、添加する触媒金属化合物がポリエステル生成反応中に不溶解物として析出しやすくなり、反応釜や配管類の内壁に付着し、それが剝離してポリマー中に混入し品質を下げるという問題が生じたり、ポリマーの透明性や色調の悪化、副反応によるポリマー中のエーテル結合の増大といった現象をひきおこす欠点をもっている。したがって反応速度を犠牲にしても触媒量を低く抑えねばならない。

本発明者らは通常用いられる程度の触媒量の金属化合物にごく微量のグリコール可溶性モリブデン化合物を共存させるとあたかも多量の触媒を添加したのと同じように反応速度が著しく増大し、しかも触媒の不溶解物の析出などのない良品質のポリマーが得られることを見出し、本発明に至つたものである。

すなわち本発明はテレフタル酸を主成分とする二官能性カルボン酸またはそのエステル形成性誘導体とエチレングリコールを主成分とするグリコールとからポリエステルを製造するに際し、触媒としてグリコール可溶性のアンチモン、チタン、ゲルマニウム、スズ、亜鉛の各化合物のうちから選ばれた1種または2種以上を用い、かつグリコール可溶性モリブデン化合物をポリエステルを構成する酸成分1モルに対し $0.001 \times 10^{-4} \sim 0.1 \times 10^{-4}$ モルの量で共存させることを特徴とするポリエステル製造方法である。

ここで、グリコール可溶性のアンチモン化合物としては三酸化アンチモン、三塩化アンチモン、

- 3 -

は二酸化ゲルマニウムあるいはゲルマニウムテトラステキンド、ゲルマニウムテトラローブトキシンドのごときゲルマニウムアルコキシド、メチルゲルマン、エチルゲルマン、ジメチルゲルマン、トリメチルゲルマニウムメトキシド、ジメチルゲルマニウムジアセテート、トリローブチルゲルマニウムアセテートのごとき有機ゲルマニウム化合物などがあげられ、通常原料酸成分1モルに対しゲルマニウム原子として $1 \times 10^{-4} \sim 10 \times 10^{-4}$ モル程度使用される。

スズ化合物としては特にグリコールへの溶解性の見地からローブチルスズジクロライド、トリローブチルスズアセテート、ジメチルスズマレート、ジメチルスズジメトキシドなどの有機スズ化合物が好ましく、通常、原料酸成分1モルに対しスズ原子として $0.5 \times 10^{-4} \sim 10^{-4}$ モル程度添加される。

グリコール可溶性の亜鉛化合物としては酢酸亜鉛、酢酸亜鉛、塩化亜鉛、炭酸亜鉛、アセチルアセトン亜鉛などがあげられ、通常、原料酸成分1

- 5 -

特開昭55-149320(2)

酢酸アンチモン、アンチモングリコワートなどがあげられ、通常、原料酸成分1モルに対しアンチモン原子として $1 \times 10^{-4} \sim 10 \times 10^{-4}$ モル程度使用される。

グリコール可溶性のチタン化合物としてはチタニテトラメトキシド、チタニテトラエトキシド、チタニテトライソプロポキシド、チタニテトラブトキシドなどのチタンアルコキシド、サリチル酸チタン塩、サリチルアルデヒドチタン塩、アセチルアセトンチタン塩などのキレート化合物、シユウ酸塩、オキシシユウ酸塩など、あるいはジメチルジクロルチタン、ジローブチクロペンタジエニルチタン、ジローブチクロペンタジエニルジクロルチタン、ジローブチクロペンタジエニルカルボニルチタン、ジメチルジローブチクロペンタジエニルチタン、ジローブチクロペンタジエニルエーアリルチタンなどの有機チタン化合物があげられ、通常原料酸成分1モルに対しチタン原子として $0.1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-4}$ モル程度使用される。

グリコール可溶性のゲルマニウム化合物として

- 4 -

モルに対し亜鉛原子として $0.5 \times 10^{-4} \sim 10 \times 10^{-4}$ モル程度使用される。

これらの触媒にごく微量のグリコール可溶性モリブデン化合物を共存させると重縮合反応がきわめて著しく促進されるのであり、かかるモリブデン化合物としてはモリブデン酸、モリブデン酸リチウム、モリブデン酸ナトリウム、モリブデン酸カリウム、モリブデン酸アンモニウム、塩化モリブデン、アセチルアセトンモリブデン塩、リンモリブデン酸ナトリウムなどがあげられる。

これらの触媒やモリブデン化合物は重縮合反応初期までの任意の時期に添加することができ、エチレングリコールや水に溶解させて反応系へ添加するのが適当である。

なおモリブデン単体または化合物をエステル化反応触媒として使用する方法(特公昭38-1996号)やモリブデン酸塩をエステル交換ならびに重縮合触媒として使用する方法(特公昭43-6077号、特公昭46-27546号)が公知であるがモリブデン化合物は他の重縮合触媒と較べて重縮合活性が不十分で

- 6 -

特開昭55-149320(3)

あることとポリマーが着色しやすいことから実用的なものではない。

しかしながら本発明のように他の触媒とともにごく微量のモリブデン化合物を添加すると重合反応が著しく加速され、短時間のうちに高重合度で着色のないポリエステルを得ることができる。

このようなごく微量の添加量ではモリブデン化合物のみでは重合活性はなく高重合度のポリマーを得ることは不可能であり、また他の触媒と組み合わせた場合にこのようにごく微量の添加量で反応を著しく加速する効果を有することは従来全く知られていない。

モリブデン化合物の添加量がポリエステルを構成する酸成分1モルに対し 0.001×10^{-4} モルに満たない場合には他の触媒と組み合わせても反応促進効果が不十分であり、また、同じく 0.1×10^{-4} モルを超える場合にはポリマーの黄色の着色が著しくなるので不適当である。

本発明の方法はポリエチレンテレフタレートのみならずこれを主体とし、イソフタル酸、p-オ

キシ安息香酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸、アジピン酸、プロピレングリコール、1,4-シクロヘキサジメタノール、トリメリト酸、ベンジエリスリトールなどを共重合成分とするポリエステルの製造にも適用することができる。

また、他の金属触媒やリン化合物のような安定剤、コバルト化合物・蛍光剤などの色調改良剤、二酸化チタンのような顔料等の添加物が共存していてもさしつかえない。

次に実施例をあげて本発明の方法を記述するが、本発明はこれらによつて限定されるものではない。

なお、実施例においてポリマーの極限粘度 $[\eta]$ はフェノール-四酸化エタン等重量混合物を溶媒として温度20℃で測定した値である。

色調については、得られたポリマーを粒状に成型して $150 \pm 2^\circ\text{C}$ で1時間結晶化後、色差計を用いてL, a, b 値を求めた。L 値は明度（値が大きいほど明るい）、a 値は赤-緑系の色相（+は赤味、-は緑味）、b 値は黄-青系の色相（+は黄味、-は青味）を表わす。ポリマーの色調としてはL

-7-

-8-

値が大きいほど、a 値が0に近いほど、また極端に小さくならない限りb 値が小さいほど良好である。

実施例 1

ビス(β -ヒドロキシエチル)テレフタレートおよびそのオリゴマーの存在するエステル化反応装置にテレフタル酸とエチレングリコールのスラリー（エチレングリコール/テレフタル酸モル比1.5）を連続的に供給し250℃、常圧下で停留時間6時間にてエステル化反応を行い、反応率96%のエステル化生成物を連続的に得た。

このエステル化生成物にその酸成分1モルに対し触媒として三酸化アンチモン 2×10^{-4} モルおよびモリブデン酸リチウム 0.01×10^{-4} モルを加え、ガラス製重合管中で減圧して最終的に $0.1 \sim 0.285^\circ\text{C}$ で1.5時間重合を行つた。

得られたポリマーは $[\eta] = 0.72$, L 値 = 75.6, a 値 = -2.2, b 値 = 2.8であつた。

比較例 1

実施例 1 においてモリブデン酸リチウムを添加

しないこと以外は実施例 1 と同じ条件で実施した。

得られたポリマーは $[\eta] = 0.46$, L 値 = 75.3, a 値 = -2.0, b 値 = 2.5 で、未だ十分には重合度が上がつていなかった。

実施例 2~10 および比較例 2~8

実施例 1 において触媒、モリブデン化合物の種類、添加量を変える以外は実施例 1 と同じ条件で実施した。

結果を表 1 に示す。

これによるとチタン、ゲルマニウム、スズおよび亜鉛のいずれの化合物も添加することにより反応が促進されていることがわかる。またモリブデン化合物の添加量が少なすぎる場合、重合反応促進効果が見られず添加量が多すぎる場合にはポリマーの黄色の着色が著しく好ましくない。

-9-

-10-

表 1

	触媒 / 添加量	モリブデン化合物 / 添加量 (g)	η	L	a	b
実施例 2	チタニウム / 0.2	モリブデン酸 / 0.01	0.71	79.4	-2.3	4.8
* 3	二酸化ゲルマニウム / 5	アセチルアセトン モリブデン塩 / 0.01	0.72	79.7	-2.1	2.6
* 4	ジ-n-ブチルジスチアレート / 1	モリブデン酸 / 0.01	0.71	80.2	-2.4	4.6
* 5	酢酸亜鉛 / 5.5	モリブデン酸 / 0.01	0.70	78.5	-2.2	4.3
比較例 2	チタニウム / 0.2	—	0.49	74.9	-2.1	4.9
* 3	二酸化ゲルマニウム / 5	—	0.51	79.6	-2.2	2.5
* 4	ジ-n-ブチルジスチアレート / 1	—	0.58	79.9	-2.3	4.7
* 5	酢酸亜鉛 / 5.5	—	0.59	79.1	-2.2	4.4
実施例 6	酢酸アンチモン / 4	塩化モリブデン / 0.001	0.61	75.8	-2.1	2.4
* 7	" / "	" / 0.005	0.69	76.1	-2.1	2.7
* 8	" / "	" / 0.01	0.72	75.7	-2.3	2.8
* 9	" / "	" / 0.05	0.73	76.3	-2.3	3.1
* 10	" / "	" / 0.05	0.77	75.9	-2.2	4.6
比較例 6	" / "	" / 0.07	0.78	76.2	-2.0	9.3
* 7	" / "	" / 0.0005	0.47	75.6	-2.1	2.5
* 8	" / "	—	0.46	75.7	-2.2	2.4

表中、添加量単位は $\times 10^{-4}$ モル / 酸成分モル

- 11 -

実施例 11

特開昭 55-149320 (4)

ジメチルテレフタレート 1 モル、エチレンジグリコール 2 モル、酢酸亜鉛 1.0×10^{-4} モルを分留管を備えたガラスフラスコの中に入れ、常圧下で 180℃ から 230℃ まで徐々に昇温してメタノールの留出が終わるまで 5 時間加熱した。

このエステル交換生成物をガラス製混合管に移し、三酸化アンチモン 0.2×10^{-4} モル、塩化コバルト 1×10^{-4} モル、塩化モリブデン 0.02×10^{-4} モル、トリメチルホスファート 3×10^{-4} モルを添加した後、徐々に減圧にして 285℃ で 1.5 時間重合反応を行った。

得られたポリエステルは $\eta = 0.69$ 、L 値 = 73.9、a 値 = -1.0、b 値 = 0.2 であった。

比較例 9

実施例 11 において塩化モリブデンを添加しないこと以外は実施例 11 と同じ条件で実施した。

得られたポリエステルは $\eta = 0.48$ 、L 値 = 73.6、a 値 = -0.9、b 値 = 0.4 であり、未だ十分には重合度が上がっていなかった。

特許出願人 日本エステル株式会社

代理人 児玉 雄 三

- 12 -

BEST AVAILABLE COPY